

Docket No. 197240US0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yutaka IKUSHIMA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: METHOD OF NOVEL NONCATALYTIC ORGANIC SYNTHESIS

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

APPLICATION NUMBER

MONTH/DAY/YEAR

Japan

11-259549

September 13, 1999

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)



日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

jc813 U.S. PTO  
09/659821  
09/11/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月13日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第259549号

出願人

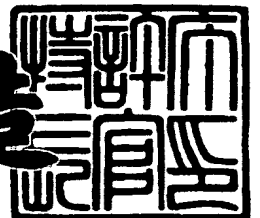
Applicant(s):

工業技術院長

2000年 7月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3058369

【書類名】 特許願

【整理番号】 TP-111304

【提出日】 平成11年 9月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 33/22  
C07C 29/14  
C07C 63/08

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区水の森 1 - 3 - 2 6

【氏名】 生島 豊

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区幸町 3 丁目 第二市営住宅 8 - 1  
0 - 1 0 2

【氏名】 佐藤 修

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区角五郎二丁目 1 5 番 角五郎住宅 2  
- 4 0 5

【氏名】 畑田 清隆

【特許出願人】

【識別番号】 000001144

【氏名又は名称】 工業技術院長 梶村 皓二

【指定代理人】

【識別番号】 220100047

【氏名又は名称】 工業技術院東北工業技術研究所長 丹羽 吉夫

【復代理人】

【識別番号】 100102004

【弁理士】

【氏名又は名称】 須藤 政彦

【電話番号】 03-5202-7423

【代理関係の特記事項】 特許出願人 工業技術院長 梶村 皓二の復代理人

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無触媒新有機合成反応法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超臨界水中あるいは 3 5 0℃以上の亜臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下で水からの  $\text{OH}^-$  供給を利用して有機合成反応を行うことを特徴とする無触媒有機合成方法。

【請求項 2】 超臨界水中あるいは 3 5 0℃以上の亜臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下で水からの  $\text{OH}^-$  供給を利用して有機合成反応の反応速度を増加する方法。

【請求項 3】 超臨界水中あるいは 3 5 0℃以上の亜臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下でカニッツァーロ反応を行うことによりアルコールとカルボン酸を生成することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】 超臨界水の臨界点付近において塩基触媒を添加しない無触媒下でアルデヒドよりアルコールとカルボン酸を生成することを特徴とする請求項 3 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超臨界水中あるいは 3 5 0℃以上の亜臨界水中において高濃度のアルカリを添加しない無触媒下で高い反応速度で有機合成反応を行うことを可能とする新しい超臨界水有機合成反応方法に関するものであり、さらに詳しくは、本発明は、超臨界水中あるいは 3 5 0℃以上の亜臨界水中で無触媒下で水からの  $\text{OH}^-$  供給を利用して有機合成反応を行う方法並びに該有機合成反応の反応速度を増加する方法、及び、超臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下でカニッツァーロ反応を行うことによりアルコールとカルボン酸を生成する方法並びに超臨界点付近において塩基触媒を添加しない無触媒下でアルデヒドよりアルコールとカルボン酸を生成する方法、に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

最近、超臨界流体を反応媒体とする有機化学反応において、プロセス上の種々の利点に加え、超臨界流体の臨界点付近での反応速度や選択性の著しい変化が報告され（1～3；後記する先行技術文献の番号を示す。以下、同じ。）、大いに注目を集めている。超臨界流体は、液体と気体の中間の物理科学的性質を有しており、分子運動エネルギーが常に分子間力より優勢である。それでも臨界点近傍では、分子間力による系の秩序の形成と分子の運動エネルギーによる散逸が拮抗してくることから、ミクロに見ると若干の秩序を保ちつつ（クラスターの形成）、それらの分子が激しく入れ代わっている。そのために、臨界点近傍ではわずかの温度・圧力の変化により、流体密度は大きく変化する。

## 【0003】

このような超臨界液体を反応媒体とする有機合成反応において、反応分子に着目して、その周りの微小領域での異種分子間の化学的相互作用が、とりわけ臨界点近傍で特異的に変化することが見出されており（4～5）、その動的・静的構造の変化は、反応の平衡や速度、生成物分布に大きな影響を与えることが予想される。

## 【0004】

そのため、本発明者らは、新たに高圧FT-IR、UV/VIS、ラマン分光法等の*in situ*測定法を開発し、その反応性に影響を及ぼしている因子とミクロ反応場との関係を分子スケールで解明することに取り組んでいる。これらの実現すれば、超臨界流体の反応場としての機能と反応性との関係を明らかにできるだけでなく、超臨界流体中に形成されるミクロ反応場を温度、圧力といったマクロな操作で制御できることも考えられ、さらに、新たな高選択的、高効率化学反応プロセスの創製につながる可能性もあり、工業的にも期待できる。

## 【0005】

このような超臨界流体の反応場への応用が期待される中で、近年、超臨界二酸化炭素とともに、超臨界水を反応場とする化学反応が注目を集めている。二酸化炭素は超臨界状態でも無極性でその本質は基本的にはほとんど変化しないのに対して、水は超臨界状態に変化すると常温の水とは全く異なる性質を有することがよく知られている。たとえば、常温、大気圧下の水の誘電率は80程度であるが

、臨界温度付近では超臨界水の誘電率は3～20程度であることから、水の誘電率は温度、圧力により連続的かつ広範に制御できる。このことから、超臨界水中には芳香族化合物のような極性の低い有機物や、さまざまな気体も溶解できる可能性があり、その工学的な価値は非常に大きい。

## 【0006】

かくして、このような超臨界水の特性を利用した有毒物質の酸化分解反応（SCWO）に世界的な注目が集まっている（6）。これは、超臨界水中には多くの有害有機物（たとえば、含塩素芳香族化合物）、空気、酸素のような酸化剤が容易に溶解し、酸化分解（燃焼）が可能になるからである。本発明者らも、過酸化水素を酸化剤としたSCWOによりPolychlorinated biphenyl（PCB）の完全分解に成功している（7）。さらに、合成反応、還元反応、熱分解反応や脱水反応などの熱化学反応の反応媒体としてもその応用の可能性は極めて広く、超臨界水の反応溶媒としての将来性を明示している。

## 【0007】

超臨界流体中での有機合成反応が注目を集めているが、その多くは超臨界二酸化炭素中で有機金属触媒を使用した化学反応であり（8）、超臨界水を反応場とした有機合成反応の例は極めて少ない。非極性化合物が超臨界水中で容易に溶解できること、その臨界温度が二酸化炭素のそれに比べて極めて高いという超臨界水の性質から、超臨界水中での有機合成反応の検討は極めて意義深いと考えられる。

## 【0008】

最近の研究で（9、10）、水の臨界点付近では水素結合強度が著しく減少しダイマーあるいはモノマー構造を有することが明らかになった。さらに、本発明者らのラマン分光法を用いた超臨界水あるいは高温・高圧水溶液の研究（11、12）によれば、臨界点近傍の構造不安定性（ダイナミックスの変化）により、モノマー構造はさらに分解され、プロトンが生成する可能性が強いことが示唆されている。水のモノマー構造からのプロトンの生成は、同時にOHマイナスイオン（OH<sup>-</sup>）が生成していることを示唆している。OH<sup>-</sup>を系内に保持できる場が少なければOH<sup>-</sup>の局所濃度が高くなり、化学反応にも大きな影響を与えるこ

とが期待される。

【 0 0 0 9 】

以上のように、これまで、超臨界流体（二酸化炭素、水、エタン、プロパン等）中での有機化学反応について、反応速度や選択性の温度・圧力依存性について臨界点付近を中心に、溶媒の物理化学的特性、溶媒あるいは溶質クラスタリング効果の観点から、種々の研究が進められている。さらに、触媒存在下での超臨界流体中でのさまざまな化学反応、超臨界水のような高温・高圧反応場での分光学的その場測定法の開発、無機反応を含む新たな化学反応創製の可能性についても種々検討されている。超臨界流体中での化学反応性と基質分子近傍領域のミクロ因子との関係を分子スケールで解明することができれば、超臨界状態での反応場の機能と反応性の解明、ひいては高選択的、高効率反応プロセスの創製につながり、科学的、工業的双方の見地からその有用性が大いに期待できる。しかし、これまでのところ、超臨界水中での有機合成反応において、水からの $\text{OH}^-$ 供給を利用して高い反応速度を達成した例は、ほとんど報告されていない。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況の中で、本発明者らは、これまでに、超臨界水中では無触媒でバックマン転位反応が進行することを確認し、超臨界水中で無触媒下で水からのプロトン供給を利用して有機合成反応の反応速度を増加することができること、及び、超臨界水中でピナコール転位反応を行うことによって極めて高い速度定数が得られること、臨界点付近（ $375 - 380^\circ\text{C}$ 、 $22.5 - 25\text{MPa}$ ）で、ピナコリンに加えて環状化合物が特異的に生成することを見出し、さらにピナコールから環状化合物が生成すること等を明らかにした。さらに、本発明者らは、高温高圧FTIRを用いて超臨界水中で無触媒カニッツァーロ反応のその場観察を行い、その可能性を検討した結果、塩基触媒による反応が、超臨界水中では塩基触媒を添加しない無触媒で進行すること、すなわち、超臨界水が塩基触媒機能を有する可能性があることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、超臨界水中で水からの $\text{OH}^-$ 供給を利用して無触媒下で有機合成反応を行う方法を提供するとともに、該有機合成反応の反応速度を増加



する方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、超臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下でカニッツァーロ反応を行うことによりアルコールとカルボン酸を生成する方法を提供するとともに、臨界点付近でアルデヒドよりアルコールとカルボン酸を生成する方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 超臨界水中あるいは350℃以上の亜臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下で水からの $\text{OH}^-$ 供給を利用して有機合成反応を行うことを特徴とする無触媒有機合成方法。

(2) 超臨界水中あるいは350℃以上の亜臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下で水からの $\text{OH}^-$ 供給を利用して有機合成反応の反応速度を増加する方法。

(3) 超臨界水中あるいは350℃以上の亜臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下でカニッツァーロ反応を行うことによりアルコールとカルボン酸を生成することを特徴とする上記(1)又は(2)の方法。

(4) 超臨界水の臨界点付近(375-380℃、22.5-25MPa)において、塩基触媒を添加しない無触媒下で、アルデヒドよりアルコールとカルボン酸を生成することを特徴とする上記(3)の方法。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明者らは、超臨界水中でのカニッツァーロ反応の可能性を検討したところ、塩基触媒を添加しない無触媒下でアルコールとカルボン酸が生成すること、また、水からの $\text{OH}^-$ 供給により有機合成反応の反応速度が増加することを見出した。従来のカニッツァーロ反応は、アルカリを触媒として添加しなければ反応は進行ないことから、たとえば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが高濃度で添加されている。アルカリ濃度が増大するにつれ反応速度定数も増加するので、反

応がアルカリ、すなわちアルカリから生成する $\text{OH}^-$ によって促進される反応であることが分かる。本発明により、塩基触媒によって進行する反応が、超臨界水中では無触媒で進行することが判明した。

## 【0013】

超臨界水中でカニッツァーロ反応を行ったところ、塩基触媒を添加しない無触媒下でも不均化がおりアルコールとカルボン酸が生成することを発見した。従来のカニッツァーロ反応は、水酸化ナトリウム等の強塩基を触媒として添加しなければ反応は進行しない。たとえば、従来法では、高濃度（ $2\text{mol/l}$ ）の水酸化ナトリウム水溶液を添加している。アルカリ濃度が増大するにつれ反応速度定数も増加するので、反応がアルカリから生成する $\text{OH}^-$ によって促進される反応であることが分かる。

本発明者らは以前から超臨界水（臨界温度 $375^\circ\text{C}$ 、臨界圧力 $22.05\text{MPa}$ 以上の水）の構造を高温・高圧ラマン分光法で検討を行っているが、その水素結合構造が臨界点付近で著しく壊れ、主にモノマー、ダイマー構造まで分解されることを見出した。ただ、水の構造がプロトン（ $\text{H}^+$ あるいは $\text{H}_3\text{O}^+$ ）と $\text{OH}^-$ まで壊れるかという確証はなかったため、それを検証するためにも超臨界水中でプロトンあるいは $\text{OH}^-$ が関与する反応を行うことを初めて提案し、検討した。

## 【0014】

そこで、はじめに超臨界水中で酸を添加しないでベックマン転位反応を行い、 $\epsilon$ -カプロラクタムが生成することを確認し、プロトンが超臨界水から供給されているという可能性が大きいことをつかんだが、より確実な水からのプロトン供給の確証を得るために、次にピナコール転位反応を検討した（13, 14）。加えて、水分子モノマーが分解し、プロトンが生成しているのなら、 $\text{OH}^-$ も生成しているはずであり、それを確かめるために超臨界水中でアルカリ触媒を添加しないでカニッツァーロ反応が達成されるかどうかを検討した。

ただ、後述の実施例で示したように超臨界水中でカニッツァーロ反応を行うことによって速度定数が顕著に大きくなることは全く予想外のことであった。比較する報告例のアルカリ濃度、温度によっても異なるが、従来の最も良い結果の場

合 (NaOH 0.235M, 温度 99.4℃、速度定数 =  $9.4 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (15) と比較しても 40 倍を超える速度定数の増加が得られた。また、従来、さらに高濃度の 2M 水酸化ナトリウム水溶液の触媒を使用して同反応を行っているが、本発明者らの最も良かった結果 (速度定数 =  $3.901 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) と、従来の 60℃ の場合 (速度定数 =  $6.53 \times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) を比較すると 600 倍も増加していることが分かる。また、生成物についてもアルコールとカルボン酸以外のものは生成していないことを、IR の他に、NMR、GC-MS を用いて確認した。

## 【0015】

上記反応は、超臨界状態中で行っているため温度は高いが (高濃度のアルカリを添加した状態では高温で反応を行うことが装置的に難しい上、たとえ可能であるとしてもアルカリの性質は大きく変化することが予想される)、最近の環境問題への意識の高まりの中で、環境に悪い影響をもたらす高濃度のアルカリを添加しなくても極めて高い反応速度が得られる意義は極めて大きいと考えられる。また、上記反応は、使用する溶媒もただの安価な水であり、生成物の分離も容易である上、有機溶媒を使用しないことから環境に優しい反応法であるといえる。

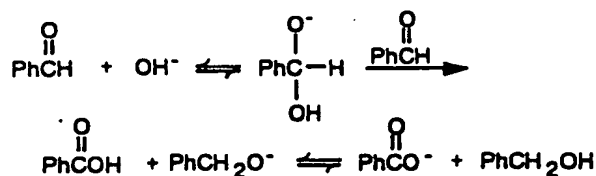
本発明により、超臨界水中で高濃度のアルカリを添加しない無触媒下で水からの OH<sup>-</sup> 供給を利用して有機合成反応を行うことにより高い反応速度が得られることが分かった。

また、超臨界水中でのカニッツァーロ反応において、速度定数が極めて大きくなることが分かった。

このように、上記超臨界水中あるいは 350℃ 以上の亜臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下で水からの OH<sup>-</sup> 供給を利用して有機合成反応を行う方法並びに有機合成反応の反応速度を増加する方法等の有効性は、本発明者らによってはじめて実証されたものであり、したがって、本発明は、一つの特定の方法に限定されるものではなく、これらの方法を利用するものであれば、その種類を問わず、本発明の方法に属することはいうまでもない。

## 【0016】

## 【化 1】



Scheme 1. Cannizzaro reaction.

## 【0017】

## 【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の好適な例を示したものであり、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

## 実施例 1

## (1) システムの概略

図 3 に、本実施例で使用した流通式の高圧・高温レーザーラマン分光システムの概略図を示した。測定方法は、まず、高純度蒸留水（3 回蒸留）を窒素ガスで十分バブリングし脱気した後、フィルターを通し、通常の高圧液クロ用ポンプを用いて連続的に送液した。圧力は背圧弁によって ±0.1 MPa の精度で、また、温度はマントルヒーター型の加熱炉を作製し、温度コントローラーによって制御した。温度の較正は気液共存二相領域での任意の温度（たとえば、350℃）で圧力を測定し、NBC/NRC Table を参照して飽和点での既知温度と比較することによって行った。

## 【0018】

## (2) 実験方法

## 1) 高温・高圧セル

本発明者らが構築した流通式高温・高圧 FTIR システムが、超臨界水中での連続反応、及び IR によるその場観察を可能にした。図 1 に高温・高圧セルの概略図を示した。窓材としてのダイヤモンドの使用は、普通赤外領域の測定を可能にした。金箔をダイヤモンド窓と緩衝材の間に挿入しスペーサーとして使用してセル光路長を調整した。光路長を水の屈折率と干渉縞から測定したが、それに圧

力は影響しなかったが、光路長は、温度とともに増加し、100℃で24.4  $\mu$ m、400℃では44.0  $\mu$ m、400℃以上で一定になった。また、反応部分の容積（セル内の光路を含めた経路及び加熱炉内にある配管の容積の和）は0.662 mlである。

【0019】

## 2) 方法

上記システムを用いて、超臨界水中でベンズアルデヒドの無触媒カニツァーロ反応のその場観察を検討した。十分に脱気した高純度蒸留水を用いてベンズアルデヒド水溶液（濃度：0.05 M）を調整し、液クロポンプで連続的に送液した。圧力は背圧弁によって、温度は真空過熱炉を作製し $\pm 1$  Kの精度で制御した。高温・高圧セルは、窓材としてダイヤモンドを使用したことにより普通赤外領域の測定を可能にした。セル光路長は窓材間に金箔をスペーサーとして挿入し、20-44  $\mu$ mの幅で調節した。反応は、温度が室温 $\sim 700$  K、圧力が0.1 $\sim 25$  MPa、滞在時間12 $\sim 360$  秒の条件下で行った。反応のIRによるその場測定は、所定の温度、圧力に達した後、分解能4  $\text{cm}^{-1}$ で行った。

【0020】

## (3) 結果 1

化1にカニツァーロ反応を示したが、塩基触媒によって反応が進行し、塩基触媒及びベンズアルデヒド濃度に比例して反応速度が増加することが知られている。図2に、圧力25 MPa、温度550 K (B)、圧力25 MPa、温度670 K (C)、滞在時間105 秒一定で測定したベンズアルデヒド水溶液の1000  $\text{cm}^{-1}$ 付近のIRスペクトルを示した。最も大きな変化は、超臨界水 (C) 中では新たに1002  $\text{cm}^{-1}$ に強い吸収が現れた点である。(A)に示したベンジルアルコールのCO伸縮振動の吸収と一致することから、超臨界水中では無触媒でもベンズアルデヒドのレドックス反応、すなわち、カニツァーロ反応が進行することを初めて見出した。かくて、超臨界水自身から $\text{OH}^-$ が生成し、反応に関与したことになる。酸触媒によって進行するベックマン転位反応やピナコール転位反応だけでなく、塩基触媒による反応も、超臨界水中では無触媒で進行する事実の確認は極めて興味深い。なお、ベンジルアルコールと同時に生成する安息香酸

についても、IRに加えてGC-MSによって確認した。さらに、超臨界水中では $\text{OH}^-$ が過剰に存在するとして、Lambert-Beerの法則により、ベンズアルデヒド濃度に関して擬2次の反応速度定数( $k_2$ )を求めた。ここで、化1の反応機構に従うとすれば、交差反応は起きずベンジルアルコールと安息香酸の生成比は1:1であることから、ベンジルアルコールのCO伸縮振動の吸光度の増加率からベンズアルデヒドの反応率を決定した。反応率と反応時間の関係は擬2次の関係を満足していることが分かった。例えば、25MPa、600Kでの超臨界水無触媒反応の速度定数は、 $0.29 \pm 0.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、 $0.2 \text{ M NaOH}$ メタノール水溶液中373Kで行った場合(15)  $k_2 = 3.4 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )に比べてかなり大きい。

【0021】

#### (4) 結果2

次に、実験条件と本発明で得られた速度定数を示した。なお、速度定数は他の文献同様にアルカリが過剰に存在すると仮定して、反応速度定数は基質濃度について擬2次として処理し、測定方法は本発明者らが開発した流通式の高圧・高圧FTIR装置を用いて、ベンズアルデヒド水溶液の温度、圧力、滞在時間を変化させて生成するベンジルアルコールの特徴的な吸収波数(CO伸縮振動)の増加率から計算した。なお、温度300℃より低い温度ではいずれの圧力でも下記に示した滞在時間ではベンジルアルコールは生成せず、カニッツァーロ反応の進行は確認できなかった。最近、水熱条件(温度250℃以下、圧力4MPa)でホルムアルデヒドのカニッツァーロ反応が報告されているが、反応条件が本発明のそれと全く異なる上、反応時間も極めて長く(1時間以上)反応速度も遅いことから、水熱条件では異なるメカニズムで反応が進行すると考えられる。

【0022】

##### 1) 実験条件

アルデヒド水溶液濃度      0.05M

温度                      20℃-427℃

圧力                      0.1、19.1、19.6、20、22.1、25MPa

滞在時間                  10秒-400秒

尚、使用したアルデヒドは、ベンズアルデヒドである。

【0023】

2) 結果

(圧力 25 MPa)

温度 (°C)	速度定数 ( $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ )
352	0.073
367	0.145
377	0.287
387	0.468
397	0.830
427	3.900

(圧力 22.1 MPa)

温度 (°C)	速度定数 ( $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ )
397	0.616
377	0.427
327	$4.32 \times 10^{-3}$

(圧力 19.6 MPa)

温度 (°C)	速度定数 ( $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ )
377	0.012

(圧力 19.1 MPa)

温度 (°C)	速度定数 ( $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ )
377	0.015

【0024】

既往の研究として、水熱条件下の合成反応例はあるが、上記のような超臨界水中での合成反応は世界的にもほとんど例がなく、本発明者らの反応以外では、超

臨界水中での D i e l s - A l d e r 反応が検討されている程度である。ちなみに超臨界水中での分解反応については多くの報告例がある。

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】

以上詳述したとおり、本発明は、超臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下で水からの  $\text{OH}^-$  供給を利用して有機合成反応の反応速度を増加する方法、カニッツァーロ反応を行うことによりアルコールとカルボン酸を生成する方法等に係るものであり、本発明により、

(1) 塩基触媒を添加しない無触媒下でアルドヒドのレドックス反応を行うことができる、

(2) 超臨界水中でのカニッツァーロ反応を行うことによって速度定数を極めて大きくすることができる、

(3) 高濃度のアルカリを添加しなくても極めて高い反応速度が得られる、

(4) 超臨界水中あるいは  $350^\circ\text{C}$  以上の亜臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下でカニッツァーロ反応が促進される、

(5) 超臨界水から供給される  $\text{OH}^-$  を利用した有機合成反応を行うことができる、

(6) 高濃度の酸や有機溶媒を使用しない環境に優しい合成反応法を提供することができる、

等の格別の効果が奏される。

【 0 0 2 6 】

以下に、先行技術文献を示す。

- 1 J. B. Ellington, J. F. Brennecke, J. Chem., Soc. Chem. Commun., 1094 (1993)
- 2 Y. Ikushima, No. Saito, T. Yokoyama, K. Hatakeda, S. Ito, M. Arai, H. W. Blanch, Chem. Lett, 108 (1993)
- 3 P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, Science, 269, 1065 (1995)
- 4 Y. P. Sun, M. A. Fox, K. P. Johnston, J. Am. Chem. Soc., 114, 1187 (1992)



- 5 A. A. Chialvo, P. G. Debenedetti, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1391 (1992)
- 6 E. T. Ryan, T. Xiang, K. P. Johnston, M. A. Fox, J. Phys. Chem., 100 9365 (1996)
- 7 K. Hatakeda, Y. Ikushima, S. Ito, O. Sato, N. Saito, Chem. Lett., 24 5 (1997)
- 8 M. J. Burk, S. Feng, M. F. Gross, W. Tumas, J. Am. Chem. Soc., 117, 8277 (1995)
- 9 N. Matsubayashi, C. Wakui, M. Nakahara, Phys. Rev. Lett., 78, 2573 (1997)
- 10 M. M. Hoffmann, S. Conradi, J. Am. Chem. Soc., 119, 3811 (1997)
- 11 Y. Ikushima, K. Hatakeda, N. Saito, M. Arai, J. Chem. Phys., 108, 58 55 (1998)
- 12 Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, J. Phys. Chem. B, 102, 3029 (1998)
- 13 Ikushima, Y., et al., J. Org. Chem., 63, 9100 (1998).
- 14 Ikushima, Y., et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., in press (1999).
- 15 Swain C. G. et al., J. Am. Chem. Soc., 101, 3576 (1979).

【図面の簡単な説明】

【図 1】

高温・高圧セルの概略図である。

【図 2】

ベンズアルデヒド水溶液の  $1000\text{ cm}^{-1}$  付近の IR スペクトルである。

【図 3】

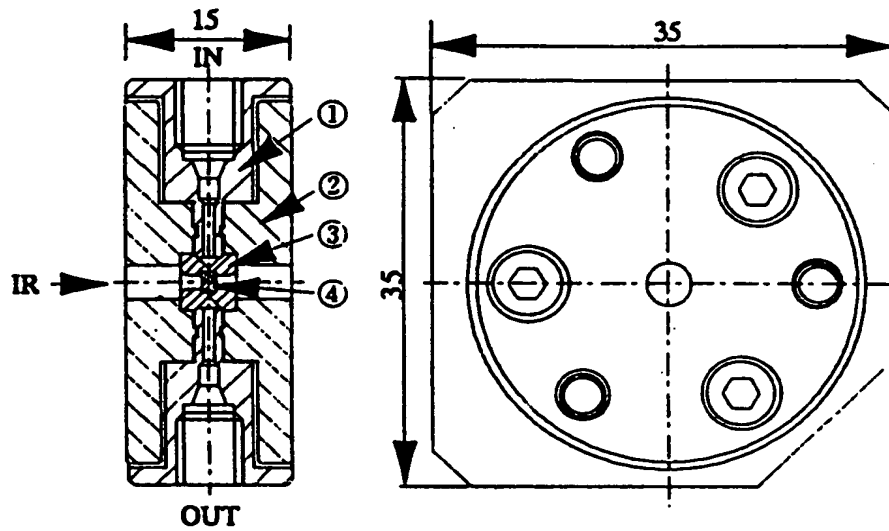
流通式の高温・高圧レーザーラマン分光システムの概略図である。

【符号の説明】

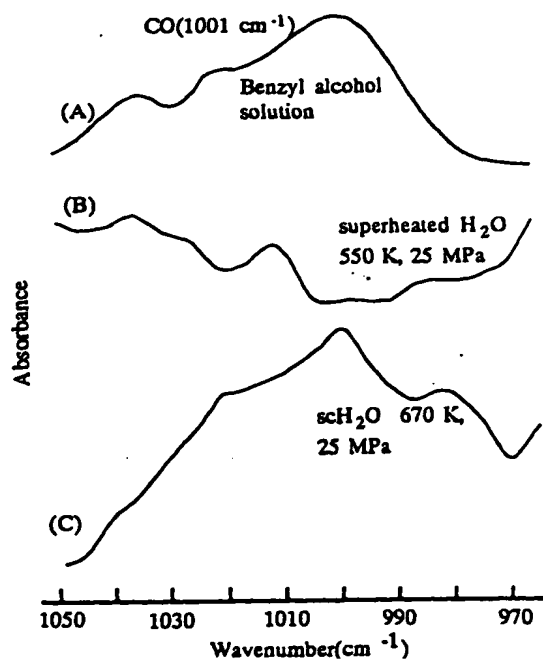
- 1 本体 (Hastelloy C-276)
- 2 ダイヤモンド窓を固定する本体
- 3 ダイヤモンド窓を乗せるモリブデン
- 4 ダイヤモンド窓

【書類名】 図面

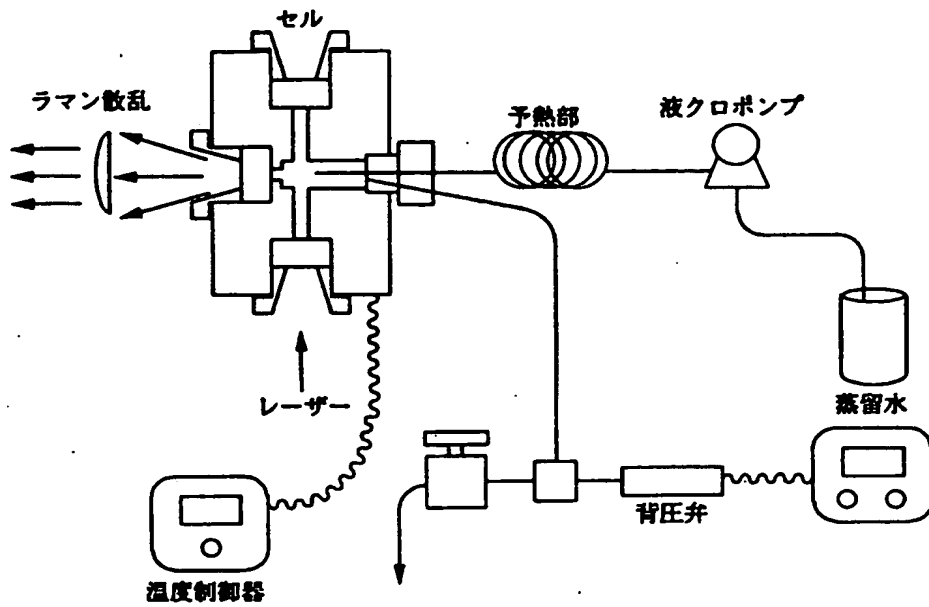
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高濃度のアルカリを添加しなくても極めて高い反応速度が得られる超臨界水中でのカニッツァーロ反応によりアルコールとカルボン酸を生成する方法を提供する。

【解決手段】 超臨界水中あるいは 350℃以上の亜臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下で水からの  $\text{OH}^-$  供給を利用して有機合成反応の反応速度を増加する方法、及び超臨界水中で塩基触媒を添加しない無触媒下でカニッツァーロ反応を行うことにより高い反応速度でアルコールとカルボン酸を生成する方法、及び超臨界水の臨界点付近（375-380℃、22.5-25MPa）において、塩基触媒を添加しない無触媒下で、アルデヒドよりアルコールとカルボン酸を生成することを特徴とする合成方法。

【選択図】 なし



特平 11-259549

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成 11 年 特許願 第 259549 号
受付番号	59900891829
書類名	特許願
担当官	林本 光世 2305
作成日	平成 11 年 9 月 27 日

### <認定情報・付加情報>

#### 【特許出願人】

【識別番号】	000001144
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号
【氏名又は名称】	工業技術院長

#### 【指定代理人】

【識別番号】	220100047
【住所又は居所】	宮城県仙台市宮城野区苦竹 4 丁目 2 番 1 号
【氏名又は名称】	工業技術院東北工業技術研究所長

#### 【復代理人】

【識別番号】	100102004
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町 1 丁目 13 番 4 号 ムロ マチ齋藤ビル 4 階
【氏名又は名称】	須藤 政彦

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001144]

1. 変更年月日	1990年 9月20日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
氏 名	工業技術院長